


CLEANING METHOD**Patent number:** JP2003257922 (A)**Publication date:** 2003-09-12**Inventor(s):** SHIROTA MASAMI**Applicant(s):** KAO CORP**Classification:****- international:** *G02F1/13; G02F1/1333; H01L21/304; G02F1/13; H01L21/02;*
(IPC1-7): H01L21/304; G02F1/13; G02F1/1333**- european:****Application number:** JP20020059092 20020305**Priority number(s):** JP20020059092 20020305**Also published as:** JP3955220 (B2)**Abstract of JP 2003257922 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low temperature cleaning method of semiconductor substrate which may be used for wiring at least tungsten or a tungsten alloy and wiring electrode and aluminum or an aluminum alloy, may assure an excellent deposition cleaning property, and provide an excellent corrosion preventing effect for metal wiring in a semiconductor element and an LCD and for various members such as metal thin film or the like, and to provide a semiconductor substrate cleaning method which can reduce installation space of a cleaning apparatus and the storing space of cleaning liquid.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

Reference 1

Partial Translation

JP Patent Appln. Disclosure No. P2003-257922A - 12 September 2003

JP Patent Appln. No. P2002-059092 - 5 March 2002

Applicant: Kao K.K., Tokyo, JP

Title: Washing process

Claims

1. A process for washing a semiconductor substrate having at least (A) a tungsten- or tungsten alloy wiring or electrode and (B) an aluminum- or aluminum alloy wiring, which is washed at a temperature of 15 to 60°C, using a washing agent composition with a pH of 6 to 11 comprising (a) an acid and/or its salt with an acid dissociation index of the n^{th} step of an n-valent base acid ($\text{pK}_{\text{a}n}$ (25 °C)) of 3 to 11, (b) water and (c) a chelating agent having nitrogen atoms in a molecule.

...

Detailed description of the present invention

...

[0032] Preferable carboxylic acids include ... hydroxycarboxylic acids such as lactic acids, gluconic acids, tartaric acids, malic acids and citric acids; ...

...

[0050] Alcohols used in the present invention include compounds

represented by the formula (III):



(wherein R^3 and m are the same as the definitions for the above formulae (II) and (I), respectively).

...

[0060] As the (d) organic solvents, ...nitrogen-containing compounds such as ...N-methyl-2-pyrrolidone and dimethylimidazolidinone; and sulfur-containing compounds such as dimethylsulfoxide and sulfolane are preferable from the viewpoint of permeability.

...

[0066] As optional components, surfactants such as nonionic surfactants and anionic surfactants may be added properly.

...

[0073] Table 1

(Remarks) 1. example numbers., 2. washing agent compositions (weight parts), 3. ammonium acetate (4.56), 4. ammonium oxalate monohydrate (5.03), 5. ammonium succinate (5.24), 6. ammonium tetraborate tetrahydrate (9.24), 7. ammonium bicarbonate (10.33), 8. water, 9. ethylenediamine, 10. imidazole, 11. dihydroxyethylglycine, 12. N'-hydroxyethyl-N,N,N'-triacetate, 13. ethylenediamine tetraacetate triammonium, 14. glycine, 15. alanine, 16. aspartic acid, 17. 30 % ammonia water, 18. dimethylformamide, 19. N-methyl-2-pyrrolidone, 20. dimethylsulfoxide, 21.

diethyleneglycolmonobutyl ether, 22. total amount (weight parts)

		/ 実施例番号														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2 洗 浄 剤 組 成 物 全 部	(a) 3 酢酸ブチル (4.56)					10.0			5.0	2.0	2.0		2.0			
	(pKa) 4 ユレキドブチル-水和物 (5.03)		1.4	1.4	1.4		1.4	1.4							1.4	1.4
	5 酢酸ブチル (6.24)											2.0		2.0		
	6 ユレキドブチル 4 水和物 (9.24)				2.6											
	7 重酢酸ブチル (10.33)	8.0														
	(b) 水 8	85.0	93.6	93.2	91.0	70.6	92.1	92.1	90.0	87.0	87.0	88.3	87.0	88.3	93.6	93.2
	(c) 9 エタノール	3.0														
	10 1-ブタノール		2.0												2.0	
	11 2-ブチルエチルグリセリン			2.0	2.0											2.0
	12 N-エチルピロリジン-N,N'-ジメチル					2.0										
	13 エタノール-酢酸ブチル-酢酸ブチル						3.5	3.5								
	14 グリセリン								0.8							
	15 酢酸									9.0	9.0		9.0			
	16 酢酸											2.2		2.2		
	17 酢酸ブチル水			0.4		0.4		0.3	0.6	0.3	0.3	4.5	0.3	4.5		0.4
	(d) 18 ジメチルアミン	4.0														
	19 N-ブチル-2-ピロリジン									1.7	1.7	3.0	1.7	3.0		
	20 ジメチルアミン								3.6							
	21 ジエチレングリコールモノブチルエーテル		8.0	8.0	8.0	17.0	8.0	8.0								
合計 (重量部) 22		100	100	100	100	100	100	100.3	100	100	100	100	100	100	100	100
pH		8.5	8.4	8.1	8.3	7.8	6.8	8.0	9.0	8.0	8.0	7.8	8.0	7.8	8.4	8.1

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the cleaning method of the semiconductor substrate provided with wiring of wiring or the electrode of tungsten or a tungsten alloy, aluminum, or an aluminum alloy at least. The process of forming a semiconductor device on substrates for semiconductors, such as a silicon wafer, in more detail, Especially wiring of wiring or the electrode of tungsten or a tungsten alloy and aluminum, or an aluminum alloy, It is related with the cleaning method of the semiconductor substrate after ashing used for the process of removing what is called a depository of the residue, i.e., a resist residue, after performing dry etching and ashing using reactant gas, an etch residue, etc. Especially Tungsten, or wiring of a tungsten alloy and the making process of a gate electrode (front end process), It is related with the cleaning method of a semiconductor substrate which can be used for the washing process of the depository after dry etching and ashing in the formation process of wiring of a bit line formation process, aluminum, or an aluminum alloy, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of semiconductor devices, LCD, etc., by PVD (physical vapor phase epitaxy), CVD (chemical vapor phase growth), etc., after forming a conductive film and an insulating film, A predetermined resist pattern is formed on a thin film with lithography, and the process of etching the thin film of a lower layer part selectively, and removing it is performed by making this into a mask. Then, although resist is removed by ashing (incineration) processing, the depository which makes an inorganic compound a subject remains. However, when removing a depository by a publicly known cleaning method conventionally, according to the kind of metal, such as tungsten, aluminum, and those alloys, the penetrant remover had to be changed, multiple-times washing processing had to be performed, and working efficiency was very bad. In order to demonstrate the cleaning performance of drugs, elevated-temperature washing was required.

[0003] Since the Klin room used for washing processing needs to hold temperature and humidity uniformly, removing the dust in the air and bacteria for 0.1 micron from 0.5 micron, the more the area (size) becomes large, the more costs, such as construction costs and plant-and-equipment investment expense, also increase. Therefore, it has become indispensable [space-saving-izing of the Klin room] from a viewpoint of a cost cut, and recent years require miniaturization also about the washing station installed in the Klin room.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention at least to both of wiring of wiring or the electrode of tungsten or a tungsten alloy, aluminum, or an aluminum alloy, [usable in common] It aims at providing the low-temperature cleaning method of the semiconductor substrate which was excellent in depository detergency and was excellent also in the corrosion prevention effect over various members, such as a semiconductor device, metallic wiring on LCD, and a metal thin film. It aims at providing the cleaning method of the semiconductor substrate which can reduce the installing space of a washing station, and a storage space of a penetrant remover.

[0005]

[Means for Solving the Problem] A place which this invention persons investigated in detail about depository detergency in wiring and an electrode of tungsten or a tungsten alloy (henceforth W or W alloy), It found out that unlike a case of wiring of aluminum or an aluminum alloy (henceforth aluminum or an aluminum alloy) the detergency of a depository improved as pH becomes high for the first time. In wiring of aluminum or an aluminum alloy, though it was small even if higher than a neutral region, dissolving a depository (aluminum oxide) also found out. Since an etching surface product becomes small and a depository is becoming thin in recent years because wiring width is becoming thin with 0.13-0.18 micrometer, it is in a tendency the washing becomes easy to carry out. Therefore, in consideration of these facts, it came to complete this invention which shows a cleaning effect which was excellent in inquiring wholeheartedly in common to a depository of wiring of wiring of W or W alloy, a depository of an electrode and aluminum, or an aluminum alloy.

[0006] Namely, acid whose acid dissociation exponent electric dissociation exponent_n (25 **) of the n-th step of basic acid of (a) n-valent of a gist of this invention is 11 or less [3 or more] and/or its salt, (b) Contain water and a chelating agent which contains a nitrogen atom in the (c) molecule, It is related with a cleaning method of a semiconductor substrate which washes a semiconductor substrate which pH equips with wiring of wiring or an electrode of (A) tungsten or a tungsten alloy, (B) aluminum, or an aluminum alloy at least using or more 6 detergent composition which is 11 or less at 15-60 **.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Acid whose acid dissociation exponent electric dissociation exponent_n (25 **) of the n-th step of the basic acid of (a) n-valent of the cleaning method of this invention is 11 or less [3 or more] as mentioned above, and/or its salt, (b) Water and the chelating agent which contains a nitrogen atom in the (c) molecule are contained, and it has one big feature that pH uses or more 6 detergent composition it is [detergent composition] 11 or less.

[0008] By using such a cleaning method for washing of a semiconductor substrate, at least (A) tungsten or a tungsten alloy. Wiring or the electrode, (B) aluminum, or the aluminum alloy of (also calling it W or W alloy hereafter). The effect of being efficiently removable is revealed suppressing corrosion of as opposed to various members, such as a semiconductor device, metallic wiring on LCD, and a metal thin film, for the depository adhering to wiring of (also calling it aluminum or an aluminum alloy hereafter).

[0009] The cleaning method of this invention washes the semiconductor substrate which has wiring of wiring or the electrode of W or W alloy and aluminum, or an aluminum alloy at least using said detergent composition. As a concrete mode of this cleaning method, methods, such as immersion, a shower in liquid, and a shower in mind, are mentioned, for example.

[0010] As a dipping former, every one sheet or two or more sheets are summarized, and the wafer which should be processed is set to a jig, it is immersed into said detergent composition, and the method of carrying out washing processing is mentioned, rocking a jig or giving mechanical power, such as an ultrasonic wave, to a penetrant remover. The method of carrying out washing processing is mentioned giving a jet to the wafer which should be processed in the liquid of said detergent composition as a shower method in liquid. As a shower method in mind, the method of injecting said detergent composition (shower) and carrying out washing processing is mentioned on the wafer which should be processed in mind. As a washing station used for these cleaning methods, a publicly known thing can usually be used.

[0011] In the cleaning method of this invention, there is one big feature also in washing temperature being low, and this washing temperature, From a viewpoint [are 15-60 ** and] of reconciling good detergency and utility cost reduction from a viewpoint of the corrosion prevention of metallic wiring, 20-50 ** is preferred and 25-40 ** is especially preferred.

[0012] The washing time of 1 to 30 minutes is preferred, is more preferred, and is preferred. [of especially 5 to 15 minutes] [of 5 to 20 minutes]

[0013] Said cleaning method and conditions can be changed according to the kind of washing thing.

[0014] It is preferred after these washing processes to rinse the detergent composition which remains on a wafer with solvents, such as water or isopropyl alcohol, etc., and to remove it.

[0015] By using the cleaning method of above this inventions, the depository which adhered on members, such as inorganic members, such as a semiconductor device and LCD, can be washed easily, without losing those members.

[0016] In this invention, "(A) Semiconductor substrate provided with wiring of wiring or the electrode of W or W alloy and (B) aluminum, or an aluminum alloy at least", The semiconductor substrate for washing means having the wiring which has at least the wiring or the electrode which has W or W alloy, (A) (B) aluminum, or an aluminum alloy. The semiconductor substrate may be further provided with other metallic members, such as copper or a copper alloy.

[0017] Therefore, the process at which the cleaning method of this invention forms a semiconductor device on substrates for semiconductors, such as a silicon wafer, The residue after performing dry etching and ashing for the wiring or the electrode which has W or W alloy and aluminum, or an aluminum alloy especially using reactant gas, That is, the process of a resist residue, an etch residue, etc. of removing what is called a depository. It is used suitably for the washing process of the depository after the wiring formation process which has a gate electrode making process (front end process) which has W or W alloy especially, a bit line formation process, aluminum, or an aluminum alloy, dry etching, and ashing.

[0018] In particular, in the manufacturing process of a semiconductor, wiring of the electrode of wiring of W or W alloy, W, or W alloy, aluminum, or an aluminum alloy divides a process in order of a request suitably, and is manufactured. Therefore, since the depository which adhered on members, such as inorganic members, such as a semiconductor device and LCD, can be washed easily, without damaging those members, the cleaning method of this invention can be used conveniently for two or more depository washing processes which can be set to manufacturing processes, such as a semiconductor device and LCD.

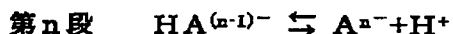
[0019] The outstanding effect that the installing space of a washing station and a storage space of a penetrant remover can be substantially reduced as mentioned above by using the cleaning method of this invention in two or more depository washing processes in the manufacturing process of a semiconductor is revealed.

[0020] The detergent composition used for below by this invention is explained. Acid dissociation exponent electric dissociation exponent_n (25 **) of the n-th step of n-valent basic acid of (a) acid used by this invention is or more 3 11 or less thing. As for electric dissociation exponent_n (25 **), 11 or less [the viewpoint of coexistence of the depository detergency of tungsten and aluminum and corrosion resistance to / 5 or more] are preferred. electric dissociation exponent_n (25 **) says what was obtained by the following methods.

[0021] (Explanation of electric dissociation exponent_n) If n-valent acid (it expresses H_nA as a general formula) is melted in water, it will dissociate as follows.

[0022]

[Equation 1]



[0023]At this time, dissociation constant Ka_1 of the 1st step, the 2nd step, and the n-th step, Ka_2 , and Ka_n are defined as follows.

$$Ka_1 = [H_{n-1}A^-] \text{ and } [H^+] / [H_nA]$$

$$Ka_2 = [H_{n-2}A^{2-}] \text{ and } [H^+] / [H_{n-1}A^-]$$

$$Ka_n = [A^{n-}] \text{ and } [H^+] / [HA^{(n-1)-}]$$

[0024]Therefore, the logarithm of the reciprocal of Ka_n , i.e., the dissociation exponent of the n-th step, is expressed as electric dissociation exponent_n.

electric dissociation exponent_n = $\log(1/Ka_n) = -\log Ka_n$ [0025]electric dissociation exponent_n in this invention The 4th edition of chemicals manual revision, the basic volume II (edited by Chemical Society of Japan), II-317 page and Tables 10 and 18 The acid dissociation constant of the inorganic compound in solution (25 **), II-317-321 page and Tables 10 and 19 About what is given from the acid dissociation constant (25 **) of an organic compound, and the 4th edition (Iwanami Shoten) of a physicochemistry dictionary, and does not have a statement in the above, it can ask based on 53 pages of ionic equilibriums (Kagaku-Dojin), and the usual experimental method of a 66-68-page statement.

[0026]As an ingredient, for example (a) Inorganic acid; carboxylic acid, such as oxo acid, hydro acid, and peroxy acid, Organic acid, such as thiocarboxylic acid, a peroxy acid, mercaptan, sulfonic acid, phosphatidic acid, dithiocarboxylic acid, sulfinic acid, sulfenic acid, phosphonic acid, phosphinic acid, carbonic ester, sulfate ester, phosphoric ester, and the ester of boric acid, is mentioned.

[0027]As an example of inorganic acid, carbonic acid, GCC acid, boric acid, iodic acid, nitric acid, Hydro acid, such as oxo acid; hydrobromic acid, such as sulfuric acid, hypobromous acid, hypochlorous acid, a chlorous acid, perchloric acid, nitrous acid, and sulfurous acid, chloride, hydrofluoric acid, hydriodic acid, and hydrosulfuric acid; peroxy acid, such as peroxonitric acid, persulfuric acid, and a peroxydisulfuric acid, etc. are mentioned.

[0028]In organic acid, a viewpoint of corrosion prevention over depository detergency and a metallic material to carboxylic acid is preferred. As carboxylic acid, straight chain saturation monocarboxylic acid, straight chain unsaturation monocarboxylic acid, Branched chain saturation monocarboxylic acid, branched chain unsaturation monocarboxylic acid, saturated polyvalent carboxylic acid, unsaturation polyvalent carboxylic acid, hydroxycarboxylic acid, alkoxy carboxylic acid, carboxylic acid that has an aromatic ring, carboxylic acid which has alicycle, etc. are mentioned.

[0029]As carboxylic acid, it is formula (II): $B - [(R^3)_p - (COOH)_q]_r$ (II)

(Among a formula, R^3 is saturation or an unsaturated hydrocarbon group which consists of a hydrogen atom, straight chain shape of the carbon numbers 1-40, and a branched-chain or annular skeleton, and) A hydrocarbon group of R^3 may have 1-5 oxygen atoms or a sulfur atom, A hydrogen atom combined with a carbon atom of R^3 may be replaced by - OH radical or - sulfhydryl group, One or more q - COOH groups may be combined with the same carbon atom of R^3 , as for p, 0 or 1, and q do not exist, and, as for an integer of 1-40, and r, an integer of 1-3 and B do not exist, or a -O-basis, a -CO-basis, or a -S-basis is shown. Carboxylic acid expressed is preferred.

[0030]In formula (II), from a viewpoint of corrosion prevention over depository detergency and a metallic material. R^3 A hydrogen atom, a saturated hydrocarbon group of straight chain shape of the carbon numbers 1-18, Saturation or an unsaturated hydrocarbon group which has an aromatic ring of saturation which has a branched-chain saturated hydrocarbon group of the carbon numbers 3-18, an unsaturated hydrocarbon group of straight chain shape of the carbon numbers 2-18, a branched-chain unsaturated hydrocarbon group of the carbon numbers 3-18, and the alicycle of the carbon numbers 3-18 or an unsaturated hydrocarbon group, and the carbon numbers 6-18 is preferred. R^3 A saturated hydrocarbon group of straight chain shape of the carbon numbers 1-12, A branched-chain saturated hydrocarbon group of the carbon numbers 3-12, an unsaturated hydrocarbon group of straight chain shape of the carbon numbers 2-12, Saturation or an unsaturated hydrocarbon group which has an aromatic ring of saturation which has a branched-chain unsaturated hydrocarbon group of the carbon numbers 3-12 and the alicycle of the carbon numbers 3-12 or an unsaturated hydrocarbon group, and the carbon numbers 6-12 is more preferred. Especially R^3 A saturated hydrocarbon group of straight chain shape of the carbon numbers 1-6, a branched-chain saturated hydrocarbon group of the carbon numbers 3-6, Saturation or an unsaturated hydrocarbon group which has an aromatic ring of saturation which has an unsaturated hydrocarbon group of straight chain shape of the carbon numbers 2-6, a branched-chain unsaturated hydrocarbon group of the carbon numbers 3-6, and the alicycle of the carbon numbers 3-6 or an unsaturated hydrocarbon group, and the carbon numbers 6-8 is the most preferred. When it has an oxygen atom or a sulfur atom in a hydrocarbon group of R^3 , 1-2 pieces are more preferred respectively.

[0031]In formula (II), from a viewpoint of corrosion prevention over depository detergency and a metallic material, integer of q of 1-18 is preferred, its integer of 1-12 is more preferred, its integer of 1-6 is still more preferred, and especially its integer of 1-2 is preferred.

[0032]As an example of desirable carboxylic acid, a carbon number of formic acid, acetic acid, propionic acid, etc. Straight chain saturation monocarboxylic acid; acrylic acid of 1-18, Crotonic acid, vinylacetic acid, 4-pentene acid, 6-heptenoic acid, 2-octenoic acid, Straight chain unsaturation monocarboxylic acid, such as undecylenic acid and oleic acid; Isobutyric acid, IsoValerin acid, pivalate, 2-methylbutyric acid, 2-methyl Valerin acid, 2 and 2-dimethylbutanoic acid, 2-ethylbutanoic acid, tert-butylbutanoic acid, 2 and 2-dimethylpentanoic acid, 2-ethylpentanoic acid, 2-methyl hexanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, 2, 4-dimethylhexanoic acid, 2-methylheptanoic acid, 2-propylpentanoic acid, 3, 5, and 5-trimethyl hexanoic acid, 2-methyloctanoic acid, 2-ethylheptanoic acid, 2-ethyl- 2, 3, and 3-trimethyl butanoic acid, Branched chain saturation monocarboxylic acid, such as 2, 2, 4, and 4-tetramethyl pentanoic acid and 2,2-diisopropylpropionic acid; Methacrylic acid, Branched chain unsaturation monocarboxylic acid, such as tiglic acid, 3, and 3-dimethylacrylic acid, 2, and 2-dimethyl- 4-pentene acid, 2-ethyl-2-hexene acid, and SHITORONERIRU acid; Oxalic acid, malonic acid, methylmalonic acid, Ethylmalonic acid, dimethylmalonic acid, succinic acid, methylsuccinic acid, 2,2-dimethylsuccinic acid, Glutaric acid, adipic acid, 3-methyladipic acid, sebacic acid, hexadecanedione acid, 1,2,3-propane tricarboxylic acid, 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid, Saturated polyvalent carboxylic acid, such as polyacrylic acid and polymer lane acid; Maleic acid, Unsaturation polyvalent carboxylic acid, such as fumaric acid, citraconic acid, mesaconic acid, cis-aconitic acid, and trans-aconitic acid; Lactic acid, Hydroxycarboxylic acid, such as gluconic acid, tartaric acid, malic acid, and citrate; Methoxy acetic acid, Alkoxy carboxylic acid, such as ethoxyacetic acid; Benzoic acid, terephthalic acid, Carboxylic acid which has aromatic rings, such as trimellitic acid and naphthoic acid; carboxylic acid etc. which have alicycle, such as cyclohexane carboxylic acid, cyclohexane propionic acid, cyclohexane butanoic acid, and cyclopentane carboxylic acid, are mentioned.

[0033]In these, a carbon number of formic acid, acetic acid, propionic acid, etc. Straight chain saturation monocarboxylic acid; oxalic acid of 1-6, Hydroxycarboxylic acid, such as saturated-polyvalent-carboxylic-acid; lactic acid, such as malonic acid and succinic acid, gluconic acid, tartaric acid, malic acid, and citrate; alkoxy carboxylic acid, such as methoxy acetic acid and ethoxyacetic acid, is more preferred. In particular, formic acid, acetic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, lactic acid, gluconic acid, tartaric acid, malic acid, and citrate are preferred.

[0034]Although a molecular weight in particular of said carboxylic acid is not limited, from a viewpoint of corrosion prevention over depository detergency and a metallic material, 46-400 are preferred and they are 46-200 more preferably.

[0035]As a salt of this acid, a salt with acid, a basic organic compound, or basic inorganic compounds, etc. are mentioned. As a basic organic compound, primary amine, the second class amine, the third class amine, imine, alkanolamine, amide, a basic heterocyclic compound, quaternary ammonium hydroxide, etc. are mentioned. As basic inorganic compounds, ammonia, sodium hydroxide, a potassium hydrate, calcium hydroxide, etc. are mentioned. In these, ammonium salt of a viewpoint of avoiding mixing of a metal ion to acid, and a salt of acid and a basic organic compound are preferred. Since a depository generated in wiring or an electrode of W or W alloy is tungstic oxide, ammonium salt is especially preferred especially from becoming water solubility and exfoliating easily by forming ammonium salt of tungsten. Independent or two sorts or more may be mixed and used for a salt of these acid.

[0036]Independent or two sorts or more may be mixed and used for said acid and/or its salt.

[0037]Content in this (a) acid and/or a detergent composition of the salt, From a viewpoint of acquiring outstanding depository detergency, 0.01 to 65 % of the weight is preferred, and a viewpoint of corrosion prevention to 0.05 to 55 % of the weight to depository detergency and a metallic material is more preferred, and also 0.1 to 35 % of the weight is preferred, and 0.5 to 20 % of the weight is especially preferred.

[0038]As for (b) water used in this invention, what reduced ionic substances, particle, etc., such as ion exchange water, pure water, and ultrapure water, as much as possible in consideration of a detergent composition being used by a manufacturing field of a semiconductor device or LCD is preferred.

[0039](b) As for content in a detergent composition of water, 30 to 99 % of the weight is preferred from a viewpoint of raising depository detergency. In this invention, a detergent composition which has the corrosion prevention effect over outstanding depository detergency and a metallic material can be obtained by adjusting content of water in this range. Content of water is 60 to 95 % of the weight still more preferably 40 to 97% of the weight more preferably from a viewpoint of corrosion prevention over depository detergency and a metallic material.

[0040](c) As for a chelating agent which contains a nitrogen atom in a molecule, a molecular weight points out a compound of 40-3000 including an amino group of the 1-3rd class, and/or quaternary ammonium salt into a molecule. A chelating agent means a sequestering agent which generates a water-soluble metal chelate, and means a polydentate ligand which coordinates with a metal ion and specifically wraps in this metal ion. An electron donor with capability coordinated to a metal ion is called a ligand, an electron donative group is called 2 and what it has 3 or 4 pieces is said to one molecule of ligands as two seats, three seats, and 4 seat ligand, respectively, and more than 2 seat ligand is named generically, and it is called a polydentate ligand. (c) As an example of a chelating agent which contains a nitrogen atom in a molecule, One or more sorts chosen from a group which consists [with a / the "stability constant table" / of 15-55 pages of "metal chelate (III)" (the Ueno ****, Takeichi Sakaguchi edit, the Nankodo issue, the Showa 42 1st edition)] of amine and its derivative, amino polycarboxylic acid, and amino acid of a statement are mentioned.

[0041]As amine and its derivative, it is formula: $R^4R^5R^6N$ (among a formula). R^4 , R^5 , and R^6 A hydrogen atom, straight chain shape of the carbon numbers 1-20, It is saturation or an unsaturated hydrocarbon group which

consists of a branched-chain or annular skeleton, A hydrocarbon group of R^4 , R^5 , and R^6 1-5 oxygen atoms, It may have a nitrogen atom or a sulfur atom, and a hydrogen atom combined with a carbon atom of R^4 , R^5 , and R^6 may be replaced by - OH radical, a $-NH_2$ group, or $-SH_2$ group. R^4 , R^5 , and R^6 may be the same respectively, or may differ from each other. A compound expressed is mentioned.

[0042]As the example, ethylenediamine, N-methyl ethylenediamine, N-ethylethylenediamine, N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine, trimethylene diamine, a tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, triethylenediamine, imidazole, histamine, etc. are mentioned.

[0043]As amino polycarboxylic acid, formula: R^4NY_2 , NY_3 , $R^4YN-CH_2CH_2-NYR^5$, $R^4YN-CH_2CH_2-NY_2$, $Y_2N-(CH_2)_u-$ NY_2 (the inside of a formula, R^4 , and R^5 — the above — the same — Y shows $-CH_2COOH$ or $-CH_2-CH_2COOH$.) u shows an integer of 1-10. A compound expressed is mentioned.

[0044]Iminodiacetate which is an R^4NY_2 type as the example, Hydroxyethyl iminodiacetate; Nitrilotriacetic acid;

which is NY_3 type. Y_2N- N,N'-ethylene JIAMINJI acetic acid; which is an $R^4YN-CH_2CH_2-NYR^5$ type — N'-

hydroxyethyl N,N,N'-Tori acetic acid; which is an $R^4YN-CH_2CH_2-NY_2$ type. (CH_2) Ethylene-diamine-tetraacetic acid etc. which are $_u-NY_2$ types are mentioned. Especially, N,N'-ethylene JIAMINJI acetic acid from a viewpoint, N'-hydroxyethyl N,N,N'-Tori acetic acid, and ethylene-diamine-tetraacetic acid of wiring which has W or W alloy, or the depository detergency of an electrode are preferred.

[0045]The amino acid should just have a carboxyl group ($COOH$) and an amino group (NH_2) in intramolecular. As the example, they are a glycine, an alanine, beta-alanine, Zarko Singh, aspartic acid, asparagine, ricin, serine, a dihydroxyethyl glycine (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycine) and the glycine N, and N'-1,2-ethane JIRUBISU. [N-(carboxymethyl), glycine N - [2 - [Bis(carboxymethyl)amino] Ethyl] -Glycine derivatives, such as N- (2-hydroxyethyl), etc. are mentioned. A glycine from a viewpoint of wiring of W or W alloy, or the depository detergency of an electrode, an alanine, aspartic acid, a N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycine, the glycine N, N'-1,2-ethane JIRUBISU [N-(carboxymethyl) and glycine N - [2 - [Bis(carboxymethyl)amino] Ethyl] -N- (2-hydroxyethyl) is preferred.

[0046]As for content in a detergent composition of a compound which has a nitrogen atom in this (c) molecule, 0.01 to 20 % of the weight is preferred, its 0.05 to 10 % of the weight is more preferred, and its 0.1 to 5 % of the weight is still more preferred. From a viewpoint of wiring of W or W alloy, or the depository detergency of an electrode, as for this content, 0.01 % of the weight or more is preferred, and it is preferred from a viewpoint of compatibility that it is 20 or less % of the weight.

[0047]Said detergent composition may contain the (d) organic solvent. (d) As an organic solvent, it is formula (I): $R^1[(X)(AO)_kR^2]_m(I)$.

the inside of a formula, and R^1 — a hydrogen atom or a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-8, and X — a -O-basis. - A COO -basis, a $-NH$ -basis, or a $-N((AO)_nH)$ -basis, As for k and n, the carbon number 2 or an alkylene group of 3, and R^2 1-20A A hydrogen atom or a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-8, m shows 1-8. An alkylene oxide compound, alcohols, ether and carbonyls which are expressed, ester species, phenols, a nitrogen-containing compound, a sulphur-containing compound, etc. are mentioned. (d) As for an example of an organic solvent, a compound of a statement is mentioned to the 331-edited by data 761 page of a new edition solvent pocketbook (Ohm-Sha, Ltd., June 10, Heisei 6 issue).

[0048]In formula (I), a hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6 is preferred, R^2 has a preferred hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4, R^1 has a hydrogen atom, the carbon number 1, or a more preferred hydrocarbon group of 2, as for m, 1-3 are preferred, and 1 or 2 is still more preferred.

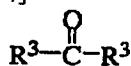
[0049]As an example of an alkylene oxide compound expressed with formula (I), Methyl ether of ethylene glycol, ethyl ether, propyl ether, Butyl ether, hexyl ether, phenyl ether, benzyl ether, Wood ether, diethylether, butylmethyl ether, ethyl propyl ether, Butylethyl ether, dipropyl ether, dibutyl ether, etc.; Diethylene-glycol alkyl ether corresponding to them, Triethylene glycol alkyl ether etc.; Methyl ether of tetraethylene glycol, Ethyl ether, propyl ether, butyl ether, hexyl ether, Phenyl ether, benzyl ether, wood ether, diethylether, etc.; Pentaethylene glycol alkyl ether corresponding to them, Hexaethylene glycol alkyl ether, propylene glycol alkyl ether, dipropylene glycol alkyl ether, tripropylene glycol alkyl ether, etc. are mentioned.

[0050]As alcohols used by this invention, it is formula (III) : A compound expressed with $R^3-(OH)_m(III)$ (R^3 and m are the same as a definition of said formula (II) and formula (I) respectively among a formula.) is mentioned.

[0051]As ether, a compound expressed with formula (IV): $R^3-O-R^3(IV)$ (R^3 is the same as a definition of said formula (II) among a formula.) is mentioned.

[0052]As carbonyls, it is formula (V) : [0053]

[Formula 1]



(V)

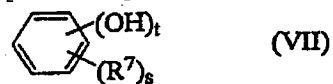
[0054] R^3 is the same as the definition of said formula (II) among a formula.) — the compound expressed is mentioned.

[0055]As ester species, it is formula (VI): R^3-COOR^3 (VI).

(R^3 is the same as the definition of said formula (II) among a formula.) — the compound expressed is mentioned.

[0056]Phenols are formula (VII). : [0057]

[Formula 2]



[0058](Among a formula, R^7 is the saturation or the unsaturated hydrocarbon group which consists of straight chain shape of the carbon numbers 1–9, and a branched-chain or annular skeleton, and) The hydrocarbon group of R^7 may have 1–5 oxygen atoms, a nitrogen atom, or a sulfur atom, and the hydrogen atom combined with the carbon atom of R^7 may be replaced by – OH radical, the $-NH_2$ group, – sulfhydryl group, or the $-NO_2$ group. As for 0–5t, s shows 1–

3. The compound expressed is pointed out.

[0059]If a nitrogen-containing compound is a compound containing a with a molecular weight of 200 or less nitrogen atom, there will be no limitation in particular. If a sulphur-containing compound is a compound containing a with a molecular weight of 200 or less sulfur atom, there will be no limitation in particular.

[0060]Diethylene-glycol monobutyl ether and diethylene-glycol monohexyl ether by which an organic solvent is expressed with formula (I) from a pervious viewpoint and which are alkylene oxide compounds; (d) Propanol which is alcohols, Butanol. And a pentanol; A trioxane which is ether. and methylal; — an acrolein which are carbonyls, and methyl-ethyl-ketone; — aceto nitrile acetate and ethyl formate; which is ester species — dimethylformamide which is a benzylphenol; nitrogen-containing compound which is phenols. Dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethylimidazolidinone; dimethylsulfoxide and sulfolane which are sulphur-containing compounds are preferred. Independent or two sorts or more may be mixed and used for these (d) organic solvents.

[0061]From a viewpoint of depository detergency reservation and workability, as for the melting point of the (d) organic solvent, 60 ** or less is preferred, its 30 ** or less is more preferred, and its 10 ** or less is still more preferred.

[0062](d) An organic solvent promotes osmosis of acid to a depository and/or its salt, or water, What what is dissolved 0.5% of the weight or more is preferred in 25 ** water, and is dissolved in it 4% of the weight or more from a viewpoint of raising depository detergency as the result is more preferred, and it is 7. What more than weight % dissolves is still more preferred.

[0063](d) From a viewpoint of acquiring outstanding depository detergency and high penetrating power, as for content in a detergent composition of an organic solvent, 0.1 to 90 % of the weight is preferred, its 0.5 to 80 % of the weight is more preferred, and its 1 to 50 % of the weight is still more preferred.

[0064]Content of (a) – (d) ingredient in said detergent composition may be any of content at the time of this constituent manufacture, and content at the time of use. Usually, as a concentrate, a constituent is manufactured, dilutes this at the time of use, and uses it in many cases.

[0065]It is needed that pH of a detergent composition containing the above ingredient is 11 or less [6 or more]. Depository detergency is enough by there being one big feature also in pH of a detergent composition being 11 or less [6 or more], and adjusting pH or less [6 or more] to 11 in this invention, And corrosion to a metallic material can be controlled and, as a result, an outstanding effect that it can contribute to a productivity drive and upgrading of a semiconductor device is revealed. Therefore, corrosion prevention nature [as opposed to depository detergency and a metallic material of wiring of aforementioned (a) – (c) ingredient, W which excelled / six / less than / in the pH even if it contained the (d) ingredient further, or W alloy, or an electrode in a detergent composition] is not obtained. As for a minimum of this pH, 6.5 or more are preferred, 7.0 or more are more preferred, 7.5 or more are still more preferred, and 8.0 especially or more are preferred. As for a maximum of pH, ten or less are preferred, 9.5 or less are more preferred, 9.2 or less are still more preferred, and 8.7 especially or less are preferred. as pH — desirable — 6.5–10 — more — desirable — 7.0–9.5 — further — desirable — 7.5–9.2 — especially — desirable — 8.0–9.2 — it is 8.0–8.7 most preferably.

[0066]Surface-active agents, such as a nonionic surface active agent and an anionic surface active agent, can be suitably blended as an optional component.

[0067]

[Example]Examples 1–15 and the comparative examples 1–5 (washing characterization)

** Si/SiO₂/poly Si/WN/W/Si₃N₄ of 700 micrometers of tungsten (W) circuit pattern thickness It patternized using the positive type photoresist of novolak resin construction material to the laminated circuit board of [a substrate /3/100/10/50/50 (nm)], and plasma etching treatment was performed. As etching process gas, the gas of the fluorine system and a chlorine system was used one by one. after etching and photoresist — oxygen plasma — incineration — processing removed.

[0068]** Si/Ti/TiN/aluminum/TiN of 700 micrometers of aluminum (aluminum) circuit pattern thickness To the laminated circuit board of [a substrate /100/100/400/100 (nm)], it patternized using the positive type photoresist of novolak resin construction material, and plasma etching treatment was performed. As etching process gas, the gas of the chlorine system and the fluorine system was used one by one. after etching and photoresist — oxygen

plasma — incineration — processing removed.

[0069]** Si/Cu/Si₃N₄/SiO₂ of the hole pattern 700micrometer thickness on copper (Cu) wiring It patternized using the positive type photoresist of novolak resin construction material to the laminated circuit board of [a substrate /400/50/300 (nm)], and plasma etching treatment was performed. As etching process gas, the gas of the chlorine system and the fluorine system was used one by one. after etching and photoresist — oxygen plasma — incineration — processing removed.

[0070]The substrate was washed using the detergent composition obtained by Examples 1–15 of a statement, and the comparative examples 1–5 to Tables 1 and 2. In Examples 1–9, and 11 and the comparative examples 1–5, it washed by immersing 30 ** of substrates for 10 minutes into a detergent composition. In Example 10, it washed by carrying out the spray of the detergent composition in mind for 30 ** and 5 minutes on the substrate which should be processed. In Examples 12 and 13, it washed by immersing a substrate for 10 minutes at 60 ** and 50 ** into a detergent composition, respectively. In Examples 14 and 15, it washed by immersing a substrate for 10 minutes at 30 ** into a detergent composition. The substrate was rinsed with water after washing. The surface of the substrate was expanded by 50,000 times with the field emission-type scanning electron microscope after desiccation, the wiring or 100 hole patterns which were formed were observed, and the following standard estimated the depository derogency and corrosiveness of wiring. The result is shown in Tables 1 and 2.

[0071][Depository derogency]

Depository washing rate = (the number/100 of the pattern from which the depository was removed thoroughly) not less than A:95% of x100 valuation basis [100% or less of], not less than B:90% of less than 95%, not less than C:80% of less than 90%, D:0% or more of less than 80% [0072][Corrosiveness of wiring]

Corrosion rate = (number of the resist pattern in which a stain or pitting was accepted) Less than 2.5% of /100x100 A:0% or more valuation bases, In the still more nearly above-mentioned evaluation, all the evaluations use [not less than B:2.5% / not less than C:5%] the thing of A or B as an acceptable product less than 10% less than 5% 100% or less not less than D:10%.

[0073]

[Table 1]

			実 施 例 番 号															
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
洗 浄 剤 組 成 物 重 量 部	(a)	酢酸ジブチル (4.56)					10.0				5.0	2.0	2.0		2.0			
		シロ酸ジブチル—水和物(5.03)		1.4	1.4	1.4		1.4	1.4							1.4	1.4	
		コハ 酸ジブチル (5.24)												2.0		2.0		
		四酢酸ジブチル 4水和物(9.24)				2.6												
		重炭酸ジブチル (10.33)	8.0															
	(b)	水	85.0	93.6	93.2	91.0	70.6	92.1	92.1	90.0	87.0	87.0	88.3	87.0	88.3	96.6	96.2	
	(c)	エチレングリシン	3.0															
		イソプロ		2.0													2.0	
		ジブチルセチルグリシン			2.0	2.0												2.0
		N'-ヒドロキシエチル-N,N,N'-トリ酢酸					2.0											
		エチレングリシントリ酢酸ジブチル						3.5	3.5									
		グリシン								0.8								
		アミン									9.0	9.0		9.0				
		アミノ酸											2.2		2.2			
		30%アミン水			0.4		0.4		0.3	0.6	0.3	0.3	4.5	0.3	4.5		0.4	
		(d)	ジブチルアミン	4.0														
	N-メチル-2-ピロリドン										1.7	1.7	3.0	1.7	3.0			
	ジブチルセチルグリシン									3.6								
	エチレングリコールモノブチルエーテル			3.0	3.0	3.0	17.0	3.0	3.0									
	合計 (重量部)			100	100	100	100	100	100	100.3	100	100	100	100	100	100	100	100
pH			8.5	8.4	8.1	8.3	7.3	6.8	8.0	9.0	8.0	8.0	7.8	8.0	7.8	8.4	8.1	
評 価	洗浄温度 (℃)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	60	50	30	30	
	洗浄時間 (分)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	10	10	10	10	10	
	W 配線パターン	デポ洗浄性	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
		W 配線腐食	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Al配線パターン	デポ洗浄性	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	
		Al配線腐食	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	
Cu配線上のホールパターン	デポ洗浄性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
	Cu配線腐食	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
洗浄方式			浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	気中 スプレー	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	

[0074]

[Table 2]

Table 2			比較例番号				
			1	2	3	4	5
洗 浄 剤 組 成 物 重 量 部	(a)	シュウ酸アンモニウム水和物(5.03)	1.4		1.4	1.4	
		オキシリン酸アンモニウム (12.35)					3.0
	(b)	水	90.0	94.5	92.1	91.0	95.5
	(c)	エチレンジアミン四酢酸アンモニウム			3.5		
		エチレンジアミン四酢酸三アンモニウム		0.5		2.6	
		1-ヒドロキシエチレン-1,1-ビスホスホン酸					1.0
		30%アンモニア水				2.0	
	(d)	ジエチルホルムアミド		2.0			
		ジエチルグリコールモノエーテル	8.6	3.0	3.0	3.0	
		ジエチルグリコールジエーテル					0.5
合計(重量部)			100	100	100	100	100
pH			6.4	7.0	3.5	12.0	7.0
評 価	洗浄温度(℃)		30	30	30	30	30
	洗浄時間(分)		10	10	10	10	10
	W配線パターン	デポ洗浄性	D	B	D	A	C
		W配線腐食	A	B	A	D	B
	Al配線パターン	デポ洗浄性	A	D	A	A	D
		Al配線腐食	B	A	B	D	A
洗 浄 方 式	Cu配線上の ホールパターン	デポ洗浄性	C	C	C	B	C
		Cu配線腐食	A	A	A	C	A
浸漬			浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬

[0075]The result of Tables 1 and 2 shows that it is what each detergent composition obtained in Examples 1-15 excels [what] in the detergency of the depository which exists in various wiring compared with the detergent composition obtained by the comparative examples 1-5, and does not generate corrosion easily, either.

[0076]An isolation oxide film, a polycrystal silicon film, a WN film, and W film are made to deposit one by one on example 16 n type silicon substrate, and WN/W bipolar membrane is made to form. On this WN/W bipolar membrane, by the usual photo etching process of using a resist pattern as a mask, perform etching and ashing and it ranks second, Examples 1-15 — the shower in mind of said substrate (30 **, 5 minutes) is carried out using one of detergent compositions, and an etch residue and ashing residue (henceforth a depository) are washed. Then, wiring is observed using the aforementioned method.

[0077]Subsequently, after providing the LDD region of a p type and a n type, and the sauce and the drain area of a p type and a n type by an ion implantation, an interlayer insulation film and SiO₂ are made to laminate all over the, and flattening of the surface is carried out using the chemical machinery grinding (CMP) method. Subsequently, the contact hole which arrives at p type sauce, a domain area, n type sauce, and a drain area is formed, W is embedded and a W plug is formed.

[0078]Subsequently, a TiN film and an Al film are made to deposit one by one all over the, and the usual photo etching which uses a resist pattern as a mask is performed. then, Examples 1-15 — the shower in mind of said substrate (30 **, 5 minutes) is carried out using one of detergent compositions, and an etch residue and ashing residue (henceforth a depository) are washed. Then, wiring is observed using the aforementioned method. At the two above-mentioned times, the Al wiring and W electrode on a substrate all have very few depositories, and not having generated corrosion, either is observed.

[0079]

[Effect of the Invention]It can wash easily also in the depository which deteriorated in response to high energy treatment by using the cleaning method of this invention in a short time, and, moreover, the corrosion to wiring materials, such as aluminum, tungsten, and these alloys, can be controlled. As a result, it can contribute to productivity drives, such as a semiconductor device and LCD, greatly. The outstanding effect that the installing space of a washing station and a storage space of a penetrant remover can be substantially reduced by using the cleaning method of this invention in two or more depository washing processes in the manufacturing process of a semiconductor is done so.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-257922

(P2003-257922A)

(43) 公開日 平成15年9月12日 (2003.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル [*] (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z 2 H 0 8 8
G 0 2 F 1/13	1 0 1	G 0 2 F 1/13	1 0 1 2 H 0 9 0
1/1333	5 0 0	1/1333	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-59092(P2002-59092)

(22) 出願日 平成14年3月5日 (2002.3.5)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 代田 真美

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

Fターム(参考) 2H088 FA18 FA21 FA30 HA01 HA02

KA09 KA19 KA30 MA20

2H090 JC19 LA04

(54) 【発明の名称】 洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】少なくともタングステン又はタングステン合金の配線又は電極とアルミニウム又はアルミニウム合金の配線のどちらにも共通に使用可能な、デポ洗浄性に優れ、半導体素子やLCD上の金属配線や金属薄膜等の各種部材に対する腐食防止効果にも優れた半導体基板の低温洗浄方法、及び洗浄装置の設置スペースや洗浄液の保管スペースを低減し得る半導体基板の洗浄方法を提供すること。

【解決手段】(a) n 価の塩基酸の第 n 段目の酸解離指数 pK_a 、(25℃) が3以上11以下である酸及び／又はその塩と、(b) 水と、(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤とを含有してなり、pHが6以上11以下である洗浄剤組成物を用いて、少なくとも(A) タングステン又はタングステン合金の配線又は電極と(B) アルミニウム又はアルミニウム合金の配線とを備える半導体基板を15～60℃で洗浄する、半導体基板の洗浄方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) n価の塩基酸の第n段目の酸解離指数 pK_a 、(25℃)が3以上11以下である酸及び／又はその塩と、(b)水と、(c)分子中に窒素原子を含むキレート剤とを含有してなり、 pH が6以上11以下である洗浄剤組成物を用いて、少なくとも(A)タングステン又はタングステン合金の配線又は電極と

(B)アルミニウム又はアルミニウム合金の配線とを備える半導体基板を15～60℃で洗浄する、半導体基板の洗浄方法。

【請求項2】 25～40℃の温度条件下で洗浄を行う、請求項1記載の洗浄方法。

【請求項3】 洗浄剤組成物中における(a)成分の含有量が0.01～65重量%である、請求項1又は2記載の洗浄方法。

【請求項4】 半導体基板の洗浄を浸漬、液中シャワー及び気中シャワーからなる群より選ばれる1種以上により行う、請求項1～3いずれか記載の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくともタングステン又はタングステン合金の配線又は電極とアルミニウム又はアルミニウム合金の配線とを備える半導体基板の洗浄方法に関する。さらに詳しくは、シリコンウェハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程、中でもタングステン又はタングステン合金の配線又は電極及びアルミニウム又はアルミニウム合金の配線を、反応ガスを使用しドライエッチングとアッシングを行った後の残渣、つまりレジスト残渣及びエッチング残渣等の、いわゆるデポを除去する工程に用いるアッシング後の半導体基板の洗浄方法に関する。特に、タングステン又はタングステン合金の配線やゲート電極の作製工程（フロントエンドプロセス）、ビット線形成工程、アルミニウム又はアルミニウム合金の配線の形成工程等における、ドライエッチング及びアッシング後のデポの洗浄工程に用いることができる半導体基板の洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子やLCD等の製造において、PVD（物理的気相成長）やCVD（化学的気相成長）等により導電性膜や絶縁性膜を形成後、リソグラフィーにより薄膜上に所定のレジストパターンを形成し、これをマスクとして下層部の薄膜を選択的にエッチングして除去する工程が行われる。その後、レジストはアッシング（灰化）処理により除去されるが、無機化合物を主体とするデポは残存する。しかし、従来公知の洗浄方法では、デポを除去する場合、タングステン、アルミニウム、それらの合金等の金属の種類に応じて、洗浄液を変えて、複数回洗浄処理を行わねばならず、極めて作業効率が悪かった。また、薬剤の洗浄性能を発揮させるためには高温洗浄が必要であった。

【0003】さらに、洗浄処理に使用されるクリンルームは0.5ミクロンから0.1ミクロンを対象とした空中の塵埃や細菌を除去しつつ、温度や湿度を一定に保持する必要があるため、その面積（サイズ）が大きくなればなるほど、建設費、設備投資費等のコストも増大する。したがって、近年では、コストダウンの観点から、クリンルームの省スペース化は必須となっており、クリンルーム内に設置される洗浄装置についてもコンパクト化が要求されている。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、少なくともタングステン又はタングステン合金の配線又は電極とアルミニウム又はアルミニウム合金の配線のどちらにも共通に使用可能な、デポ洗浄性に優れ、半導体素子やLCD上の金属配線や金属薄膜等の各種部材に対する腐食防止効果にも優れた半導体基板の低温洗浄方法を提供することを目的とする。また、洗浄装置の設置スペースや洗浄液の保管スペースを低減し得る半導体基板の洗浄方法を提供することを目的とする。

20 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはタングステン又はタングステン合金（以下、W又はW合金ともいう）の配線及び電極におけるデポ洗浄性について詳細に調べたところ、アルミニウム又はアルミニウム合金（以下、Al又はAl合金ともいう）の配線の場合とは異なり、デポの洗浄性は pH が高くなるにつれて向上することを初めて見出した。また、Al又はAl合金の配線の場合、中性領域より高くても少ないながらデポ（酸化アルミニウム）を溶解することも見出した。さらに、近年、配線幅が0.13～0.18 μm と細くなってきたことで、エッチング面積が小さくなり、デポが薄くなってきているため、その洗浄がし易くなる傾向にある。従って、これらの事実を考慮し、鋭意研究をすることで、W又はW合金の配線及び電極のデポ並びにAl又はAl合金の配線のデポに対して共通して優れた洗浄効果を示す本発明を完成するに至った。

30

【0006】即ち、本発明の要旨は、(a) n価の塩基酸の第n段目の酸解離指数 pK_a 、(25℃)が3以上11以下である酸及び／又はその塩と、(b)水と、(c)分子中に窒素原子を含むキレート剤とを含有してなり、 pH が6以上11以下である洗浄剤組成物を用いて、少なくとも(A)タングステン又はタングステン合金の配線又は電極と(B)アルミニウム又はアルミニウム合金の配線とを備える半導体基板を15～60℃で洗浄する、半導体基板の洗浄方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の洗浄方法は、前記のように、(a) n価の塩基酸の第n段目の酸解離指数 pK_a 、(25℃)が3以上11以下である酸及び／又はその塩と、(b)水と、(c)分子中に窒素原子を含むキレ

50

ート剤とを含有し、pHが6以上11以下である洗浄剤組成物を用いることに一つの大きな特徴がある。

【0008】このような洗浄方法を半導体基板の洗浄に用いることにより、少なくとも(A)タングステン又はタングステン合金(以下、W又はW合金ともいう)の配線又は電極と(B)アルミニウム又はアルミニウム合金(以下、Al又はAl合金ともいう)の配線に付着したデボを、半導体素子やLCD上の金属配線や金属薄膜等の各種部材に対する腐食を抑えながら効率良く除去することができるという効果が発現される。

【0009】また、本発明の洗浄方法は、前記洗浄剤組成物を用いて、少なくともW又はW合金の配線又は電極及びAl又はAl合金の配線を有する半導体基板を洗浄するものである。かかる洗浄方法の具体的な態様としては、例えば、浸漬、液中シャワー、気中シャワー等の方法が挙げられる。

【0010】浸漬方法としては、処理すべきウエハを1枚ずつ又は複数枚をまとめて治具にセットし、前記洗浄剤組成物中に浸漬し、治具を揺動したり洗浄液に超音波等の機械力を与えながら洗浄処理する方法が挙げられる。液中シャワー方法としては、前記洗浄剤組成物の液中で処理すべきウエハに噴流を与えながら洗浄処理する方法が挙げられる。また、気中シャワー方法としては、気中で処理すべきウエハ上に前記洗浄剤組成物を噴射(シャワー)して洗浄処理する方法が挙げられる。なお、これら洗浄方法に使用する洗浄装置としては、通常公知のものを用いることができる。

【0011】また、本発明の洗浄方法において、洗浄温度が低いことにも一つの大きな特徴があり、該洗浄温度は、金属配線の腐食防止の観点から、15～60℃であり、良好な洗浄性とユーティリティコスト低減とを両立させる観点から、20～50℃が好ましく、特に25～40℃が好ましい。

【0012】また、洗浄時間は、1～30分が好ましく、5～20分がより好ましく、5～15分が特に好ましい。

【0013】なお、前記洗浄方法や条件は、洗浄物の種類に応じて、変更することができる。

【0014】また、これらの洗浄工程後、ウエハ上に残留する洗浄剤組成物を、水又はイソプロピルアルコール等の溶剤等によりリンスし除去することが好ましい。

【0015】前記のような本発明の洗浄方法を用いることで、半導体素子やLCD等の無機部材等の部材上に付着したデボを、それらの部材を損することなく容易に洗*

*浄することができる。

【0016】なお、本発明において、「(A)少なくともW又はW合金の配線又は電極及び(B)Al又はAl合金の配線とを備える半導体基板」とは、洗浄対象の半導体基板が少なくとも(A)W又はW合金を有する配線又は電極と(B)Al又はAl合金を有する配線とを備えることを意味する。また、半導体基板は、さらに銅又は銅合金等の他の金属部材を備えていてもよい。

【0017】従って、本発明の洗浄方法は、シリコンウエハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程、中でもW又はW合金及びAl又はAl合金を有する配線又は電極を反応ガスを使用しドライエッチングとアッシングを行った後の残渣、つまりレジスト残渣及びエッチング残渣等の、いわゆるデボを除去する工程、特に、W又はW合金を有するゲート電極作製工程(フロントエンドプロセス)、ビット線形成工程、Al又はAl合金を有する配線形成工程、ドライエッチング及びアッシング後のデボの洗浄工程に好適に使用される。

【0018】特に、半導体の製造工程においては、W又はW合金の配線、W又はW合金の電極、Al又はAl合金の配線が、適宜所望の順に工程を分けて製造されている。従って、本発明の洗浄方法は、半導体素子やLCD等の無機部材等の部材上に付着したデボを、それらの部材を損することなく容易に洗浄し得るため、半導体素子やLCD等の製造工程における複数のデボ洗浄工程に好適に使用し得る。

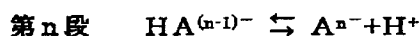
【0019】また、前記のように本発明の洗浄方法を、半導体の製造工程中の複数のデボ洗浄工程において使用することで、洗浄装置の設置スペースや洗浄液の保管スペースを大幅に低減することができるという優れた効果が発現される。

【0020】以下に、本発明で使用される洗浄剤組成物について説明する。本発明で使用される(a)酸は、n価の塩基酸の第n段目の酸解離指数pKa。(25℃)が3以上11以下のものである。pKa。(25℃)は、タングステン及びアルミニウムのデボ洗浄性と耐腐食性の両立の観点から、5以上11以下が好ましい。なお、pKa。(25℃)は、以下の方法によって得られたものをいう。

【0021】(pKa.の説明)n価の酸(一般式としてH_nAと表す)を水にとかすと次のように解離する。

【0022】

【数1】



【0023】この時、第1段、第2段、第n段の解離定数 Ka_1 、 Ka_2 、 Ka_n は以下のように定義される。

$$Ka_1 = [H_{n-1} A^-] [H^+] / [H_n A]$$

$$Ka_2 = [H_{n-2} A^{2-}] [H^+] / [H_{n-1} A^-]$$

$$Ka_n = [A^{n-}] [H^+] / [HA^{(n-1)-}]$$

【0024】したがって、 Ka_n の逆数の対数、つまり第n段の解離指数は pKa_n と表わされる。

$$pKa_n = \log(1/Ka_n) = -\log Ka_n$$

【0025】本発明において、 pKa_n は、化学便覧改訂4版、基礎編II（日本化学会編）、II-317頁、表10・18 水溶液中の無機化合物の酸解離定数（25℃）、II-317～321頁、表10・19 有機化合物の酸解離定数（25℃）、理化学辞典第4版（岩波書店）より与えられ、また、前記に記載のないものについてはイオン平衡（化学同人）53頁、66～68頁に記載の通常の実験方法に基づいて求めることができる。

【0026】（a）成分としては、例えば、オキソ酸、水素酸、ベルオキソ酸等の無機酸；カルボン酸、チオカルボン酸、過酸、メルカプタン、スルホン酸、ホスファチジン酸、ジチオカルボン酸、スルフィン酸、スルフェ



（式中、 R^3 は水素原子、炭素数1～40の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 R^3 の炭化水素基は1～5個の酸素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 R^3 の炭素原子に結合している水素原子は-OH基又は-SH基で置換されていてもよく、q個の-COOH基は R^3 の同一炭素原子に1個又は複数個結合していてもよく、pは0又は1、qは1～40の整数、rは1～3の整数、Bは存在しないか又は-O-基、-CO-基若しくは-S-基を示す。）で表されるカルボン酸が好ましい。

【0030】式（II）において、デボ洗浄性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、 R^3 は水素原子、炭素数1～18の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数3～18の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～18の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～18の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数6～18の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基が好ましい。さらには、 R^3 は炭素数1～12の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数3～12の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数2～12の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～12の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～12の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数6～12の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基がより好ましい。特に、 R^3 は炭素数1～6の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数3～6の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数2～6の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～6の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～6の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数6～8の芳香環を有する飽和又

＊ン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、炭酸エステル、硫酸エステル、リン酸エステル、ホウ酸エステル、等の有機酸が挙げられる。

【0027】無機酸の具体例としては、炭酸、重炭酸、ホウ酸、ヨウ素酸、硝酸、硫酸、次亜臭素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸、亜硝酸、亜硫酸等のオキソ酸；臭化水素酸、塩酸、フッ化水素酸、ヨウ化水素酸、硫化水素酸等の水素酸；ベルオキソ硝酸、ベルオキソ硫酸、ベルオキソ二硫酸等のベルオキソ酸等が挙げられる。

【0028】また、有機酸の中では、デボ洗浄性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、カルボン酸が好ましい。カルボン酸としては、直鎖飽和モノカルボン酸、直鎖不飽和モノカルボン酸、分岐鎖飽和モノカルボン酸、分岐鎖不飽和モノカルボン酸、飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、芳香環を有するカルボン酸、脂環を有するカルボン酸等が挙げられる。

【0029】カルボン酸としては、式（II）：

（II）

は不飽和炭化水素基が最も好ましい。また、 R^3 の炭化水素基に酸素原子又は硫黄原子を有する場合、それぞれ1～2個がより好ましい。

【0031】また、式（II）において、qはデボ洗浄性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、1～18の整数が好ましく、1～12の整数がより好ましく、1～6の整数がさらに好ましく、1～2の整数が特に好ましい。

【0032】好ましいカルボン酸の具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の炭素数が1～18の直鎖飽和モノカルボン酸；アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、4-ペンテン酸、6-ヘプテン酸、2-オクテン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸等の直鎖不飽和モノカルボン酸；イソ酪酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、2-メチル酪酸、2-メチルバレリン酸、2,2-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、tert-ブチル酪酸、2,2-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、2,4-ジメチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、2-エチル-2,3,3-トリメチル酪酸、2,2,4,4-テトラメチルペンタン酸、2,2-ジイソプロピルプロピオン酸等の分岐鎖飽和モノカルボン酸；メタクリル酸、チグリリン酸、3,3-ジメチルアクリル酸、2,2-ジメチル-4-ペンテン酸、2-エチル-2-ヘキセン酸、シトロネリル酸等の分岐鎖不飽和モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2,2-ジ

メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、3-メチルアジピン酸、セバシン酸、ヘキサデカンジオン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等の飽和多価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、cis-アコニット酸、trans-アコニット酸等の不飽和多価カルボン酸；乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等のアルコキシカルボン酸；安息香酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ナフトエ酸等の芳香環を有するカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサプロピオン酸、シクロヘキサ酪酸、シクロペンタンカルボン酸等の脂環を有するカルボン酸等が挙げられる。

【0033】これらの中で、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の炭素数が1～6の直鎖飽和モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の飽和多価カルボン酸；乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等のアルコキシカルボン酸がより好ましい。特に、蟻酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸及びクエン酸が好ましい。

【0034】前記カルボン酸の分子量は、特に限定されないが、デボ洗浄性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、46～400が好ましく、より好ましくは46～200である。

【0035】かかる酸の塩としては、酸と塩基性有機化合物又は塩基性無機化合物との塩等が挙げられる。塩基性有機化合物としては、一級アミン、二級アミン、三級アミン、イミン、アルカノールアミン、アミド、塩基性の複素環式化合物及び水酸化第四級アンモニウム等が挙げられる。塩基性無機化合物としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中では、金属イオンの混入を避ける観点から、酸のアンモニウム塩及び酸と塩基性有機化合物との塩が好ましい。特にアンモニウム塩は、W又はW合金の配線又は電極において生成するデボが酸化タングステンであるため、タングステンのアンモニウム塩を形成することにより水溶性となり、容易に剥離することから特に好ましい。これらの酸の塩は、単独で又は2

【0036】また、前記酸及び／又はその塩は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0037】かかる(a)酸及び／又はその塩の洗浄剤組成物中における含有量は、優れたデボ洗浄性を得る観点から、0.01～65重量%が好ましく、デボ洗浄性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、0.05～55重量%がより好ましく、更に0.1～35重量%が好ましく、特に0.5～20重量%が好ましい。

【0038】本発明において用いられる(b)水は、洗

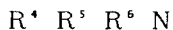
浄剤組成物が半導体素子やLCDの製造分野で使用されることを考慮して、イオン交換水、純水や超純水等のイオン性物質やパーティクル等を極力低減させたものが好ましい。

【0039】(b)水の洗浄剤組成物中における含有量は、デボ洗浄性を向上させる観点から30～99重量%が好ましい。本発明において、かかる範囲に水の含有量を調節することにより、優れたデボ洗浄性及び金属材料に対する腐食防止効果を有する洗浄剤組成物を得ることができる。また、水の含有量は、デボ洗浄性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、より好ましくは40～97重量%、さらに好ましくは60～95重量%である。

【0040】(c)分子中に窒素原子を含むキレート剤は、分子中に1～3級のアミノ基及び／又は4級アンモニウム塩を含み、分子量が40～3000の化合物を指す。キレート剤とは、水溶性の金属キレートを生成するような金属封鎖剤をいい、具体的には、金属イオンと配位結合して該金属イオンを包み込む多座配位子をいう。なお、金属イオンに配位結合する能力をもった電子供与体を配位子と呼び、配位子1分子に電子供与基を2、3、4個持つものをそれぞれ2座、3座、4座配位子といい、2座配位子以上を総称して、多座配位子という。

(c)分子中に窒素原子を含むキレート剤の例としては、「金属キレート(III)」(上野景平、阪口武一編集、南江堂発行、昭和42年第1版)の「安定度定数表」15～55頁に記載のアミン及びその誘導体、アミノポリカルボン酸並びにアミノ酸からなる群より選ばれた1種以上が挙げられる。

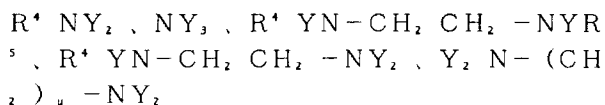
【0041】アミン及びその誘導体としては、式：



(式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 の炭化水素基は1～5個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 R^4 、 R^5 及び R^6 の炭素原子に結合している水素原子は-OH基、-NH₂基又は-SH₂基で置換されていてもよい。なお、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)で表される化合物が挙げられる。

【0042】その具体例としては、エチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、イミダゾール、ヒスタミン等が挙げられる。

【0043】アミノポリカルボン酸としては、式：



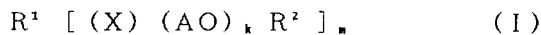
(式中、 R^4 及び R^5 は前記と同じ、 Y は $-CH_2COOH$ 又は $-CH_2-CH_2COOH$ を示す。 u は 1~10 の整数を示す。) で表される化合物が挙げられる。

【0044】その具体例としては、 R^4NY_2 型であるイミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸； NY_2 型であるニトリロトリ酢酸； $R^4YN-CH_2CH_2-NYR^5$ 型である N, N' -エチレンジアミンジ酢酸； $R^4YN-CH_2CH_2-NY_2$ 型である N' -ヒドロキシエチル- N, N' -トリ酢酸； $Y_2N-(CH_2)_u-NY_2$ 型であるエチレンジアミンテトラ酢酸等が挙げられる。中でも、 W 又は W 合金を有する配線又は電極のデポ洗浄性の観点から、 N, N' -エチレンジアミンジ酢酸、 N' -ヒドロキシエチル- N, N' -トリ酢酸及びエチレンジアミンテトラ酢酸が好ましい。

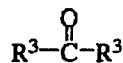
【0045】アミノ酸は、分子内にカルボキシル基 ($COOH$) とアミノ基 (NH_2) を有していればよい。その具体例としては、グリシン、アラニン、 β -アラニン、ザルコシン、アスパラギン酸、アスパラギン、リシン、セリンと、ジヒドロキシエチルグリシン (N, N' -ビス (2-ヒドロキシエチル) グリシン)、グリシン N, N' -1, 2-エタンジルビス [N - (カルボキシメチル)、グリシン N - [2- [ビス (カルボキシメチル) アミノ] エチル] - N - (2-ヒドロキシエチル) 等のグリシン誘導体等が挙げられる。 W 又は W 合金の配線又は電極のデポ洗浄性の観点から、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、 N, N' -ビス (2-ヒドロキシエチル) グリシン、グリシン N, N' -1, 2-エタンジルビス [N - (カルボキシメチル) 及びグリシン N - [2- [ビス (カルボキシメチル) アミノ] エチル] - N - (2-ヒドロキシエチル) が好ましい。

【0046】かかる (c) 分子中に窒素原子を有する化合物の洗浄剤組成物中における含有量は、0.01~20重量%が好ましく、0.05~10重量%がより好ましく、0.1~5重量%が更に好ましい。該含有量は、 W 又は W 合金の配線又は電極のデポ洗浄性の観点から、0.01重量%以上が好ましく、また、相溶性の観点から、20重量%以下であることが好ましい。

【0047】また、前記洗浄剤組成物は、(d) 有機溶剤を含有していてもよい。(d) 有機溶剤としては、式 (I) :



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1~8 の炭化水素基、 X は $-O-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-NH-$ 基、又は $-N((AO)_nH)-$ 基、 k 及び n は 1~20、 A は炭素



【0054】(式中、 R^3 は前記式 (II) の定義と同じ。) で表される化合物が挙げられる。

【0055】エステル類としては、式 (VI) :

* 素数 2 又は 3 のアルキレン基、 R^2 は水素原子又は炭素数 1~8 の炭化水素基、 m は 1~8 を示す。) で表されるアルキレンオキサイド化合物、アルコール類、エーテル類、カルボニル類、エステル類、フェノール類、含窒素化合物、含硫黄化合物等が挙げられる。(d) 有機溶剤の具体例は、新版溶剤ポケットブック (株) オーム社、平成 6 年 6 月 10 日発行) のデータ編 331~761 頁に記載の化合物が挙げられる。

【0048】式 (I) において、 R^1 は、水素原子又は炭素数 1~6 の炭化水素基が好ましく、 R^2 は水素原子又は炭素数 1~4 の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数 1 又は 2 の炭化水素基がより好ましく、 m は 1~3 が好ましく、1 又は 2 がさらに好ましい。

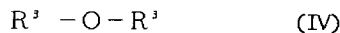
【0049】式 (I) で表されるアルキレンオキサイド化合物の具体例としては、エチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ブチルメチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等；それらに対応するジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル等；テトラエチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等；それらに対応するペンタエチレングリコールアルキルエーテル、ヘキサエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、ジプロピレングリコールアルキルエーテル、トリプロピレングリコールアルキルエーテル等が挙げられる。

【0050】本発明で使用するアルコール類としては、式 (III) :



(式中、 R^3 及び m は前記式 (II)、式 (I) の定義とそれぞれ同じ。) で表される化合物が挙げられる。

【0051】エーテル類としては、式 (IV) :



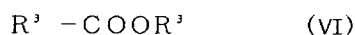
(式中、 R^3 は前記式 (II) の定義と同じ。) で表される化合物が挙げられる。

【0052】カルボニル類としては、式 (V) :

【0053】

【化 1】

(V)

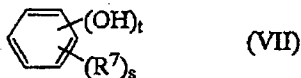


(式中、 R^3 は前記式 (II) の定義と同じ。) で表される化合物が挙げられる。

【0056】フェノール類は式(VII)：

【0057】

【化2】



【0058】(式中、 R^7 は炭素数1～9の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 R^7 の炭化水素基は1～5個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 R^7 の炭素原子に結合している水素原子は—OH基、—NH₂基、—SH基又は—NO₂基で置換されていてもよい。 s は0～5、 t は1～3を示す。)で表される化合物を指す。

【0059】含窒素化合物は、分子量200以下の窒素原子を含んでいる化合物であれば特に限定はない。含硫黄化合物は分子量200以下の硫黄原子を含んでいる化合物であれば特に限定はない。

【0060】(d)有機溶剤は、浸透性の観点から、式(I)で表されるアルキレンオキサイド化合物であるジエチレングリコールモノブチルエーテル及びジエチレングリコールモノヘキシルエーテル；アルコール類であるプロパノール、ブタノール及びペンタノール；エーテル類であるトリオキサン及びメチラルール；カルボニル類であるアクロレイン及びメチルエチルケトン；エステル類であるアセト酢酸ニトリル及びギ酸エチル；フェノール類であるベンジルフェノール；含窒素化合物であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びジメチルイミダゾリジノン；含硫黄化合物であるジメチルスルホキシド及びスルホランが好ましい。これらの(d)有機溶剤は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0061】また、(d)有機溶剤の融点は、デボ洗浄性確保及び作業性の観点から、60℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましく、10℃以下がさらに好ましい。

【0062】(d)有機溶剤は、デボへの酸及び／又はその塩若しくは水の浸透を促進し、その結果としてデボ洗浄性を向上させる観点から、25℃の水に0.5重量%以上溶解するものが好ましく、4重量%以上溶解するものがより好ましく、7重量%以上溶解するものが更に好ましい。

【0063】(d)有機溶剤の洗浄剤組成物中における含有量は、優れたデボ洗浄性及び高い浸透力を得る観点から、0.1～90重量%が好ましく、0.5～80重量%がより好ましく、1～50重量%がさらに好ましい。

【0064】なお、前記洗浄剤組成物中の(a)～

(d)成分の含有量は、該組成物製造時の含有量、及び使用時の含有量のいずれであっても良い。通常、濃縮液

として組成物は製造され、これを使用時に希釈して用いる場合が多い。

【0065】以上の成分を含有する洗浄剤組成物のpHは、6以上11以下であることが必要とされる。本発明においては、洗浄剤組成物のpHが6以上11以下であることにも一つの大きな特徴があり、pHを6以上11以下に調節することにより、デボ洗浄性が十分で、しかも金属材料に対する腐食が抑制でき、その結果、半導体素子の生産性向上や品質向上に寄与できるという優れた効果が発現される。従って、洗浄剤組成物が、前記

(a)～(c)成分又はさらに(d)成分を含有していても、そのpHが6未満では、優れたW又はW合金の配線又は電極のデボ洗浄性及び金属材料に対する腐食防止性は得られない。該pHの下限は、6.5以上が好ましく、7.0以上がより好ましく、7.5以上がさらに好ましく、8.0以上が特に好ましい。またpHの上限は、10以下が好ましく、9.5以下がより好ましく、9.2以下がさらに好ましく、8.7以下が特に好ましい。pHとしては、好ましくは6.5～10、より好ましくは7.0～9.5、さらに好ましくは7.5～9.2、特に好ましくは8.0～9.2、最も好ましくは8.0～8.7である。

【0066】また、任意成分として、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等の界面活性剤を適宜配合することができる。

【0067】

【実施例】実施例1～15及び比較例1～5

(洗浄特性評価)

①タングステン(W)配線パターン

700μm厚のSi/SiO₂/ポリSi/WN/W/Si、N、〔基板/3/100/10/50/50(nm)〕の積層基板に対してノボラック樹脂材質のポジ型フォトレジストを用いてパターン化し、プラズマエッチング処理を行った。エッチング処理ガスとしてはフッ素系、塩素系のガスを順次用いた。エッチング後、フォトレジストを酸素プラズマ灰化処理により除去した。

【0068】②アルミニウム(Al)配線パターン

700μm厚のSi/Ti/TiN/Al/TiN〔基板/100/100/400/100(nm)〕の積層基板に対し、ノボラック樹脂材質のポジ型フォトレジストを用いてパターン化し、プラズマエッチング処理を行った。エッチング処理ガスとしては塩素系、フッ素系のガスを順次用いた。エッチングの後、フォトレジストを酸素プラズマ灰化処理により除去した。

【0069】③銅(Cu)配線上のホールパターン

700μm厚のSi/Cu/Si、N、/SiO₂〔基板/400/50/300(nm)〕の積層基板に対してノボラック樹脂材質のポジ型フォトレジストを用いてパターン化し、プラズマエッチング処理を行った。エッチング処理ガスとしては塩素系、フッ素系のガスを順次

用いた。エッチングの後、フォトリソを酸素プラズマ灰化処理により除去した。

【0070】表1、2に記載の実施例1～15、比較例1～5で得られた洗浄剤組成物を用いて、基板の洗浄を行なった。尚、実施例1～9、11及び比較例1～5では基板を洗浄剤組成物中に30℃、10分間浸漬して洗浄を行った。実施例10では処理すべき基板上に洗浄剤組成物を30℃、5分間気中でスプレーして洗浄を行った。実施例12、13では基板を洗浄剤組成物中にそれぞれ60℃、50℃で10分間浸漬して洗浄を行った。実施例14、15では基板を洗浄剤組成物中に30℃で10分間浸漬して洗浄を行なった。洗浄後、基板を水でリンスした。乾燥後に電界放射型走査電子顕微鏡で基板の表面を5万倍に拡大して、形成した配線又はホールパターンを100個観察し、そのデボ洗浄性と配線の腐食性を下記基準により評価した。その結果を表1、2に示す。

【0071】〔デボ洗浄性〕

*

* デボ洗浄率 = (デボが完全に除去されたパターンの個数 / 100) × 100

評価基準

A : 95%以上100%以下、B : 90%以上95%未満、C : 80%以上90%未満、D : 0%以上80%未満

【0072】〔配線の腐食性〕

腐食率 = (しみ又は孔食が認められたレジストパターンの個数) / 100 × 100

評価基準

A : 0%以上2.5%未満、B : 2.5%以上5%未満、C : 5%以上10%未満、D : 10%以上100%以下

なお、上記の評価において、全ての評価がA又はBのものを合格品とする。

【0073】

【表1】

		実施例番号														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
洗浄剤組成物重量部	(a) 酢酸アセチル (4.56)					10.0			5.0	2.0	2.0		2.0			
	酢酸アセチル-水和物(5.03)		1.4	1.4	1.4		1.4	1.4							1.4	1.4
	酢酸アセチル (5.24)											2.0		2.0		
	四酢酸アセチル 4水和物(9.24)				2.6											
	重炭酸アセチル (10.33)	8.0														
	(b) 水	85.0	93.6	93.2	91.0	70.6	92.1	92.1	90.0	87.0	87.0	88.3	87.0	88.3	96.6	96.2
	(c) エタノール	3.0														
	イソプロパノール		2.0												2.0	
	メタノール			2.0	2.0											2.0
	N-ヒドロキシベンゾイル-N,N'-トリメチル					2.0										
	エタノール/メタノール/酢酸アセチル						3.5	3.5								
	グリシン								0.8							
	アミン									9.0	9.0		9.0			
	アミノ酸											2.2		2.2		
	30%アミン水			0.4		0.4		0.3	0.6	0.3	0.3	4.5	0.3	4.5		0.4
	(d) ジメチルアミン	4.0														
	N-メチル-2-ピロリジン									1.7	1.7	3.0	1.7	3.0		
	ジメチルアミン								3.6							
	セチルトリメチルアンモニウム塩		3.0	3.0	3.0	17.0	3.0	3.0								
合計 (重量部)		100	100	100	100	100	100	100.3	100	100	100	100	100	100	100	100
pH		8.5	8.4	8.1	8.3	7.3	6.8	8.0	9.0	8.0	8.0	7.8	8.0	7.8	8.4	8.1
評価	洗浄温度 (℃)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	60	50	30	30
	洗浄時間 (分)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	10	10	10	10	10
	W配線ウレタン	デボ洗浄性	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
		W配線腐食	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
	Al配線ウレタン	デボ洗浄性	A	A	A	A	B	B	A	A	A	B	A	A	A	A
		Al配線腐食	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A	A	A
評価	Cu配線上のホールパターン	デボ洗浄性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
		Cu配線腐食	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
洗浄方式		浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	気中 スプレー	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬

【0074】

【表2】

			比較例番号				
			1	2	3	4	5
洗 浄 剤 組 成 物 重 量 部	(a)	シュウ酸アンモニウム水和物(5.03)	1.4		1.4	1.4	
	(pKa _a)	ホトリ酸アンモニウム (12.35)					3.0
	(b)	水	90.0	94.5	92.1	91.0	95.5
	(c)	エチレンジアミンテトラ酢酸アンモニウム			3.5		
		エチレンジアミンテトラ酢酸三アンモニウム		0.5		2.6	
		1-ヒドロキシエチルピペリジン-1,1'-ジホスホン酸					1.0
		30%アンモニア水				2.0	
	(d)	ジエチルホスホンアミド		2.0			
		ジエチルグリコールモノホスホンアミド	8.6	3.0	3.0	3.0	
		トリメチルホスホンアミド					0.5
合計(重量部)			100	100	100	100	100
pH			6.4	7.0	3.5	12.0	7.0
評 価	洗浄温度(℃)		30	30	30	30	30
	洗浄時間(分)		10	10	10	10	10
	W配線パターン	デポ洗浄性 W配線腐食	D A	B B	D A	A D	C B
	Al配線パターン	デポ洗浄性 Al配線腐食	A B	D A	A B	A D	D A
	Cu配線上の ホールパターン	デポ洗浄性 Cu配線腐食	C A	C A	C A	B C	C A
洗浄方式			浸漬	浸漬	浸漬	浸漬	浸漬

【0075】表1、2の結果より、実施例1～15で得られた洗浄剤組成物は、いずれも比較例1～5で得られた洗浄剤組成物に比べて、各種配線に存在するデポの洗
30 浄性に優れ、かつ腐食も発生しにくいものであることがわかる。

【0076】実施例16

n型シリコン基板上に素子分離酸化膜、多結晶Si膜、WN膜、W膜を順次堆積させて、WN/W複合膜を形成させる。該WN/W複合膜上にレジストパターンをマスクとする通常のフォトリソエッチング工程により、エッチングとアッシングを行い、次いで、実施例1～15い
40 ずれかの洗浄剤組成物を用いて前記基板を気中シャワー(30℃、5分)し、エッチング残渣及びアッシング残渣(以下、デポという)を洗浄する。その後、前記の方法を用いて配線を観察する。

【0077】次いで、イオン注入でp型とn型のLDD領域、p型とn型のソースとドレイン領域を設けた後、その全面に層間絶縁膜、SiO₂を積層させ、化学機械研磨(CMP)法を用いて表面を平坦化する。次いで、p型のソースとドメイン領域とn型のソースとドレイン領域に達するコンタクトホールを形成し、Wを埋め込みWプラグを形成する。

【0078】次いで、その全面にTiN膜、Al膜を順次堆積させて、レジストパターンをマスクとする通常のフォトリソエッチングを行う。その後、実施例1～15い
40 ずれかの洗浄剤組成物を用いて前記基板を気中シャワー(30℃、5分)し、エッチング残渣及びアッシング残渣(以下、デポという)を洗浄する。その後、前記の方法を用いて配線を観察する。上記2つの時点において、基板上的Al配線及びW電極には、いずれもデポが極めて少なく、かつ腐食も発生していないことが観察される。

【0079】

【発明の効果】本発明の洗浄方法を用いることで、高エネルギー処理を受けて変質したデポでも容易にかつ短時間で洗浄することができ、しかもアルミニウム、タングステン、これらの合金等の配線材料に対する腐食が抑制できる。その結果、半導体素子やLCD等の生産性向上に大きく寄与できる。また、本発明の洗浄方法を、半導体の製造工程中の複数のデポ洗浄工程において使用することで、洗浄装置の設置スペースや洗浄液の保管スペースを大幅に低減することができるという優れた効果が奏される。